



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-296128

出 願 人

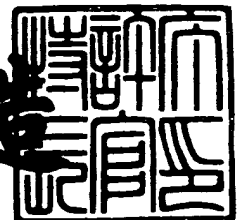
Applicant(s):

株式会社リコー

2001年 9月10日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3083172

【書類名】 特許願

【整理番号】 0007048

【提出日】 平成12年 9月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 電子写真用トナー、現像剤及び画像形成方法

【請求項の数】 22

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 南谷 俊樹

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 伏見 寛之

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 内野倉 理

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 八木 慎一郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

 【識別番号】 100078994

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小松 秀岳

【選任した代理人】

 【識別番号】 100089299

 【弁理士】

【氏名又は名称】 旭 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013479

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808573

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真用トナー、現像剤及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び負帯電制御剤を含む電子写真用トナーにおいて、

該結着樹脂がポリエステル及び又はポリオールであり、

該負帯電制御剤が、スルホン酸塩基含有モノマー、電子吸引基を有する芳香族モノマー、並びに、アクリル酸エステルモノマー及び又はメタアクリル酸エステルモノマーを構成単位とする樹脂負帯電制御剤であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 前記樹脂負帯電制御剤の分散粒子径が、長径0.05～1.50 μ m、短径0.02～1.00 μ mであることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 前記スルホン酸基含有モノマーの繰り返し単位が前記樹脂負帯電制御剤重量に対して1～30重量%、前記電子吸引基を有する芳香族モノマーの繰り返し単位が樹脂負帯電制御剤重量に対して1～80重量%、前記アクリル酸エステルモノマー及び又はメタアクリル酸エステルモノマーの繰り返し単位が樹脂負帯電制御剤重量に対して10～80重量%の割合で含まれることを特徴とする請求項1又は2に記載の電子写真用トナー。

【請求項4】 前記電子吸引基を有する芳香族モノマーが、塩素原子又はニトロ基により置換された、フェニルマレイミド置換体又はフェニルイタコンイミド置換体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の電子写真用トナー。

【請求項5】 前記樹脂負帯電制御剤のフローテストによる見掛け粘度が10⁴P (10⁴P=10⁴g/cm \cdot s)となる温度が85～110℃であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の電子写真用トナー。

【請求項6】 前記樹脂負帯電制御剤の数平均分子量が1000～100000であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の電子写真用トナー。

【請求項 7】 前記樹脂負帯電制御剤を、トナー粒子に対して 0. 1 ～ 2 0 重量%含有することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の電子写真用トナー。

【請求項 8】 前記結着樹脂の酸価が 2 0 K O H m g / g 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の電子写真用トナー。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の電子写真用トナーを用いた一成分現像剤。

【請求項 1 0】 請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の電子写真用トナー及びキャリアを用いた二成分現像剤。

【請求項 1 1】 前記キャリアが樹脂で被覆されていることを特徴とする請求項 1 0 に記載の二成分現像剤。

【請求項 1 2】 前記樹脂がシリコン樹脂であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の二成分現像剤。

【請求項 1 3】 請求項 9 に記載の一成分現像剤を収納した容器。

【請求項 1 4】 請求項 1 0 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の二成分現像剤を収納した容器。

【請求項 1 5】 請求項 1 3 に記載の一成分現像剤を収納した容器を備える画像形成装置。

【請求項 1 6】 請求項 1 4 に記載の二成分現像剤を収納した容器を備える画像形成装置。

【請求項 1 7】 画像形成方法であって、
潜像保持体上に潜像を形成する潜像形成工程と、
該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程と、
現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程と、
転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程と、を有し、
該現像剤として、請求項 9 に記載の一成分現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 1 8】 前記現像工程において、現像剤担持体上に現像剤の薄層を形成し、潜像保持体と接触又は非接触で現像することを特徴とする請求項 1 7 に

記載の画像形成方法。

【請求項 1 9】 前記潜像形成工程において、形成される潜像が多色に分割された静電潜像であり、かつ、前記潜像保持体が該静電潜像の色にそれぞれ対応した複数の潜像保持体であり、

前記現像工程において、前記現像剤が静電潜像の色にそれぞれ対応した複数の現像剤であり、かつ、静電潜像を、該複数の現像剤にそれぞれ対応した複数の潜像保持体上に、現像ロールおよび該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置を用いて現像し、

前記転写工程において、複数の潜像保持体表面に前記転写体を当接し転写手段によって、現像されたトナー像を該転写体に順次静電転写することを特徴とする請求項 1 7 又は 1 8 に記載の画像形成方法。

【請求項 2 0】 画像形成方法であって、

潜像保持体上に潜像を形成する潜像形成工程と、

該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程と、

現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程と、

転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程と、を有し、

該現像剤として、請求項 1 0 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の二成分現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2 1】 前記現像工程において、現像剤担持体上に現像剤の薄層を形成し、潜像保持体と接触又は非接触で現像することを特徴とする請求項 2 0 に記載の画像形成方法。

【請求項 2 2】 前記潜像形成工程において、形成される潜像が多色に分割された静電潜像であり、かつ、前記潜像保持体が該静電潜像の色にそれぞれ対応した複数の潜像保持体であり、

前記現像工程において、前記現像剤が静電潜像の色にそれぞれ対応した複数の現像剤であり、かつ、静電潜像を、該複数の現像剤にそれぞれ対応した複数の潜像保持体上に、現像ロールおよび該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置を用いて現像し、

前記転写工程において、複数の潜像保持体表面に前記転写体を当接し転写手段

によって、現像されたトナー像を該転写体に順次静電転写することを特徴とする請求項 2 0 又は 2 1 に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像する為の現像剤に使用されるトナー及び該トナーを使用する現像剤及び画像形成方法に関する。更に詳しくは、直接又は間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター、普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナー、電子写真用現像剤及び電子写真用画像形成方法に関する。更に直接又は間接電子写真多色画像現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター、フルカラー普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナー、電子写真用現像剤及び電子写真用画像形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電子写真、静電記録、静電印刷等に使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電荷像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像する為の現像剤として、キャリアとトナーを含む二成分系現像剤及び、キャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。二成分現像方式は、トナー粒子がキャリア表面に付着することにより現像剤が劣化し、また、トナーのみが消費されるため現像剤中のトナー濃度が低下するので、キャリアとの混合比を一定割合に保持しなければならず、そのため現像装置が大型化するといった欠点がある。一方、一成分現像方式では、前記のような欠点が無く、装置が小型化できる等の利点を有しているため、この一成分現像方式が主流になりつつある。

【0 0 0 3】

ところで、近年、オフィスにおける O A 化、印刷物のカラー化が一段と進み、

従来の文字のみからなる原稿の複写だけではなく、パーソナルコンピュータで作成した、グラフ等を含む原稿をプリンターにて出力し、プレゼンテーション用の資料等として、多数枚複写する機会が増している。プリンター出力画像は、ベタ画像、ライン画像、ハーフトーン画像が多く、それにともない画像品質に求められる市場の要求が変化しつつあり、また、安定して多数枚画像を供給できるように装置等の高信頼性への要求も更に高まっている。

【 0 0 0 4 】

一成分系現像剤を用いた画像形成方法は、磁性トナーを用いる磁性一成分現像方式と、非磁性トナーを用いる非磁性一成分現像方式とに分類される。磁性一成分現像方式は、内部にマグネットなどの磁界発生手段を設けた現像剤担持体を用いて、マグネタイトなどの磁性体を含有する磁性トナーを保持し、層厚規制部材により、薄層化し現像するもので、近年小型プリンターなどで多数実用化されている。これに対して、非磁性一成分現像方式は、トナーが磁気力を持たないため、現像剤担持体にトナー補給ローラなどを圧接して現像剤担持体上にトナーを供給し、静電氣的に保持させ、層厚規制部材により、薄層化して現像するものである。この非磁性一成分現像方式は、有色の磁性体を含有しないためカラー化に対応できるという利点があり、また現像剤担持体にマグネットを用いないため、電子写真装置より軽量化、低コスト化が可能となる。そのため、近年小型フルカラープリンター等で実用化されている。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、一成分現像方式では、未だ改善すべき課題が多いのが現状である。二成分現像方式では、トナーの帯電及び搬送手段としてキャリアを用い、トナーとキャリアは現像器内部において十分攪拌、混合された後現像剤担持体に搬送され現像される。そのため、比較的長時間の使用においても安定した帯電、搬送を持続することが可能であり、また、高速の現像装置にも対応しやすい。これに比べて、一成分現像方式ではキャリアのような安定した帯電及び搬送手段がないため、長時間使用や高速化したときに帯電不良及び搬送不良が起こりやすい。即ち、一成分現像方式は現像剤担持体上へトナーを搬送した後、層厚規制部材にてトナーを薄層化させて現像するが、トナーと現像剤担持体、層厚規制部材など

の摩擦帯電部材との接触・摩擦帯電時間が非常に短いため、キャリアを用いた二成分現像方式より低帯電、逆帯電トナーが多くなりやすい。

【0006】

さらに、特に非磁性一成分現像方法においては、通常少なくとも1つのトナー搬送部材によってトナー（現像剤）を搬送し、かつ、搬送されたトナーによって潜像担持体に形成された静電潜像を現像する手段が採られているが、その際、トナー搬送部材表面のトナーの層厚は極力薄くしなければならないとされている。このことは、二成分系現像剤であって非常に小径のキャリアを用いる場合にも当てはまることであり、また、特に一成分系現像剤を使用しそのトナーとして電気抵抗の高いものを用いたときには、現像装置によってこのトナーを帯電させる必要があるため、トナーの層厚は著しく薄くされねばならない。このトナー層が厚いとトナー層の表面近くだけが帯電し、トナー層全体が均一に帯電されにくくなるからである。このため、トナーにはより迅速な帯電速度と適度な帯電量を維持することが要求される。

【0007】

従来、トナーの帯電を安定化させるために帯電制御剤を添加することが実施されている。帯電制御剤は、トナーの摩擦帯電量を制御し、その摩擦帯電量を維持する働きをする。負帯電性の代表的な帯電制御剤としては、モノアゾ染料、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸の金属塩・金属錯塩、ジアゾ化合物、ホウ素による錯化合物などが挙げられ、正帯電性の代表的な帯電制御剤としては、四級アンモニウム塩化合物、イミダゾール化合物、ニグロシン、アジン系染料などが挙げられる。しかし、これらの帯電制御剤は、有色であるためカラートナーに使用したとき色相が変わってしまうという問題点がある。また、このような帯電制御剤は結着樹脂への相溶性が悪いため、帯電に大きく関与しているトナー表面に存在しているものが脱離しやすく、トナーの帯電のバラツキや現像スリーブや感光体フィルミングなど画像を汚染しやすい欠点がある。そのため、画像形成の初期においては良好な画像が得られるが、徐々に画質が変化し、地汚れやボソツキが生じてくるという現象が生じる。特に、前記の帯電制御剤をカラー複写に応用し、トナーを補給しながら連続使用すると、トナーの帯電量が低下してきて、初

期の複写画像の色調とは顕著に異なった画像となっていた。そのため、従来のトナーは長期間の使用に耐えられず、数千枚程度でプロセスカートリッジと呼ばれる作像ユニットを早期に交換しなくてはならない欠点を有していた。したがって、環境に対する負荷も大きく、ユーザーの手間もかかっていた。更にこれらプロセスカートリッジの多くにはクロム等の重金属が含まれるため、近年安全性の面からも問題となっている。

【0008】

そこで、前記問題を改善するものとして、特開昭63-88564、63-184762号公報、特開平3-56974、6-230609号公報において、結着樹脂への相溶性、トナー定着像の透明性、安全性を改善した樹脂帯電制御剤が開示されている。これらの樹脂帯電制御剤は結着樹脂と相溶性が良いため、安定した帯電性、透明性に優れている。しかしこれらの樹脂帯電制御剤は、モノアゾ染料、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸の金属塩・金属錯塩を用いたトナーと比較すると、帯電量、帯電速度が劣るという欠点がある。また、樹脂帯電制御剤の添加量を増やすことで帯電性は向上するが、トナー定着性（低温定着性、耐オフセット性）に悪影響を与える。さらにこれらの化合物は帯電量の環境安定性（耐湿度）が小さい。そのため地汚れ（かぶり）を生じやすいという問題もある。

【0009】

また、特開平8-30017、9-171271、9-211896、11-218965号公報では、樹脂帯電制御剤として、スルホン酸塩基等有機酸塩を含むモノマーと電子吸引基を有する芳香族モノマーとの共重合体が提案されている。しかし、スルホン酸塩基等有機酸塩を含むモノマーに起因すると思われる吸湿性や粘着性により、十分な帯電量は確保されるが、結着樹脂への分散が十分でなく、長時間にわたりトナーの帯電のバラツキ抑制や、現像スリーブ、感光体フィルムリングなどを防止する効果は十分でない。更にトナーを粉碎する製造工程では、粉碎機内の各部に固着するとともに単位時間当たりの粉碎処理量が少ない等、モノアゾ染料、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸の金属塩・金属錯塩を帯電制御剤として用いた時より、生産性が低くなるという悪影響も見られた。ま

た、さらに結着樹脂であるスチレン系樹脂やポリエステル系樹脂への相溶性を向上するため、それぞれスルホン酸塩基等有機酸塩を含むモノマーと電子吸引基を有する芳香族モノマーと、スチレン系モノマーやポリエステル系モノマーとの共重合体も提案されているが、長期間にわたる帯電量の維持、現像スリーブや感光体フィルミング防止効果は十分でない。カラー画像は、数種のトナー層が幾重にも重ねられるため、トナー層が厚くなってしまい、トナー層の強度不足による画像の亀裂や欠陥が生じたり、適度な光沢が失われたりする。このことから適度な光沢や優れた強度を保持させるため結着樹脂としてポリエステル樹脂やポリオール樹脂が用いられる。前記の共重合体は、特にポリエステル樹脂やポリオール樹脂に対する相溶性は不十分である。

【 0 0 1 0 】

近年プリンター需要が拡大し、装置の小型化、高速化や低コスト化が進み、装置にはより高い信頼性と長寿命化が要求され始めており、トナーにも諸特性を長期にわたり維持できることが求められている。しかし、前記の樹脂帯電制御剤では、その帯電制御効果を維持できず、現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラ）を汚染しトナーの帯電性能が低下したり、感光体フィルミングするという問題があった。

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記の実情を鑑み、結着樹脂への相溶性、トナー定着画像の透明性、安全性に優れるという樹脂帯電制御剤の利点を損なうことなく、前記の問題点を解決することを目的としてなされたものである。即ち、本発明の目的は、長期にわたり使用してもトナーの帯電量及び搬送量が安定し、高画像濃度で地汚れが少なく高画像品質が得られる電子写真用トナー、現像剤及び画像形成方法を提供することである。特に、トナー搬送部材上（現像スリーブ）に、層厚規制部材にてトナーの薄層を形成させ、現像を行う一成分現像方式において、連続プリント後にトナーの帯電性の変化がなく、初期画像と同等の画像品質が数万枚以上得られる電子写真用トナー、現像剤及び画像形成方法を提供することを目的とするものである。また、本発明の他の目的は、長期の使用において、現像スリーブや層

厚規制部材（ブレードやローラ）の汚染や感光体フィルミングを数万枚以上防止する電子写真用トナー、現像剤及び画像形成方法を提供するものである。さらに、本発明の他の目的は、長期の使用においても現像機内のトナー飛散の少ない電子写真用トナー、現像剤及び画像形成方法を提供することである。さらに、本発明の別の目的は、現像ユニットや感光体ユニットを長期にわたり使用できることにより、環境に対する負荷も小さくし、ユーザーの交換手間を少なくする電子写真用トナー、現像剤及び画像形成方法を提供することである。さらに、本発明の別の目的は、無色又は淡色の樹脂帯電制御剤を使用することによって色再現性の良好な電子写真用トナーを提供することにある。さらにまた、本発明の別の目的は、トナーを混練、粉碎・分級する生産工程から得る方法において、粉碎工程での固着がなく、過粉碎されず単位時間当たりの粉碎処理量の多い等生産性の高い電子写真用トナーを提供することにある。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはかかる課題を解決すべく、樹脂負帯電制御剤の構成成分と構成比に着目し、鋭意検討した。その結果、フルカラートナー用結着樹脂として発色性、画像強度の点から好適なポリエステル樹脂やポリオール樹脂に対して、特定の構成成分と構成比を有する樹脂負帯電制御剤を用いた場合に、トナーに対する高い帯電量とシャープな帯電分布が得られることを見出した。さらに、この場合に、実際に画像形成を行うと、数万枚以上にわたって現像スリーブや層厚規制部材の汚染や感光体フィルミングを防止でき、また粉碎性が良好で生産性の高い電子写真用トナー、現像剤及び画像形成方法が得られることを見出した。

【 0 0 1 3 】

すなわち、本発明によれば、少なくとも結着樹脂、着色剤及び負帯電制御剤を含む電子写真用トナーにおいて、

該結着樹脂がポリエステル及び又はポリオールであり、

該負帯電制御剤が、スルホン酸塩基含有モノマー、電子吸引基を有する芳香族モノマー、並びに、アクリル酸エステルモノマー及び又はメタアクリル酸エステルモノマーを構成単位とする樹脂負帯電制御剤であることを特徴とする電子写真

用トナーが提供される。

【0014】

本発明の樹脂負帯電制御剤を構成するモノマーとして、まず、スルホン酸塩基含有モノマーを用いることにより、樹脂負帯電制御剤の負帯電付与効果が向上する。しかし、吸湿性のためトナーの環境安定性（温湿度安定性）が低下するので、電子吸引基を有する芳香族モノマーを共重合体として用いる。この2種類のモノマーを用いた場合には、前記従来の技術の欄で述べたように、画像形成装置で数万枚以上の長期間使用すると、現像スリーブや層厚規制部材の汚染や感光体フィルムリングが発生し、トナーの帯電安定性や高画像品質の維持が十分でなく、生産性も低下するという問題がある。かかる欠点を補うべく、ポリエステル樹脂やポリオール樹脂に対して、本発明では、前記2種類のモノマーにさらにアクリル酸エステル及び又はメタアクリル酸エステルモノマーを加えて、少なくとも3種類のモノマーを含有する共重合体を樹脂負帯電制御剤として用いる。これによって、長期にわたり帯電、環境安定性に優れ、現像スリーブや層厚規制部材の汚染がなく、電子写真装置に用いたとき薄層形成しやすく、感光体フィルムリングを防止し、高画像品質が維持され、生産性の高い電子写真用トナーが得られるのである。

【0015】

これらの効果は以下に述べる理由からであるものと推定される。すなわち、スルホン酸塩基含有モノマーと電子吸引基を有する芳香族モノマーを併用することにより、負帯電付与効果が高められる。さらに、アクリル酸エステル及び又はメタアクリル酸エステルモノマーを使用することにより、更に帯電の環境安定性を高めるとともに樹脂硬度が高くなり、トナーの粉碎性が良くなる。これとともに、現像スリーブや層厚規制部材の汚染がなく、感光体フィルムリングを防止効果が向上する。さらに、ポリエステル樹脂やポリオール樹脂と組み合わせることにより、適度な分散性が得られ、帯電分布がシャープな電子写真用トナーが得られる。

【0016】

以下、本発明について詳述する。

本発明の樹脂負帯電制御剤を構成するスルホン酸塩基含有モノマーとしては、芳香族スルホン酸塩基含有モノマー及び脂肪族スルホン酸塩基含有モノマーが挙げられる。芳香族スルホン酸塩基含有モノマーとしては、ビニルスルホン酸、アリルビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸等のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩及び4級アンモニウム塩等が挙げられる。脂肪族スルホン酸塩基含有モノマーとしては、スチレンスルホン酸、スルホフェニルアクリルアミド、スルホフェニルマレイミド、及びスルホフェニルイタコンイミドなどのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩及び4級アンモニウム塩等が挙げられる。重金属（ニッケル、銅、亜鉛、水銀、クロムなど）の塩は安全性の面から好ましくない。

【0017】

電子吸引基を有する芳香族モノマーとしては、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、フルオロスチレン、ニトロスチレン、シアンスチレン等のスチレン置換体、クロロフェニル（メタ）アクリレート、ブロモフェニル（メタ）アクリレート、ニトロフェニル（メタ）アクリレート、クロロフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート等のフェニル（メタ）アクリレート置換体、クロロフェニル（メタ）アクリルアミド、ブロモフェニル（メタ）アクリルアミド、ニトロフェニル（メタ）アクリルアミド等のフェニル（メタ）アクリルアミド置換体、クロロフェニルマレイミド、ジクロロフェニルマレイミド、ニトロフェニルマレイミド、ニトロクロロフェニルマレイミド等のフェニルマレイミド置換体、クロロフェニルイタコンイミド、ジクロロフェニルイタコンイミド、ニトロフェニルイタコンイミド、ニトロクロロフェニルイタコンイミド等のフェニルイタコンイミド置換体、クロロフェニルビニルエーテル、ニトロフェニルビニルエーテルなどのフェニルビニルエーテル置換体が挙げられる。特に、塩素原子又はニトロ基により置換された、フェニルマレイミド置換体及びフェニルイタコンイミド置換体が帯電性や耐フィルミング性の面で好ましい。

【0018】

アクリル酸エステル及び又はメタアクリル酸エステルモノマーとしては、（メ

タ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸 n-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

さらに、トナーの流動特性、帯電特性等を改善する目的でトナー粒子と各種金属酸化物等の無機粉末等を混合して使用方法が提案されており、それら無機粉末等は外添剤と呼ばれている。また必要に応じて該無機粉末表面の疎水性、帯電特性等を改質する目的で特定のシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコンオイル、有機酸等で処理する方法、特定の樹脂を被覆する方法なども提案されている。

【 0 0 2 0 】

本発明の樹脂負帯電制御剤における各モノマーの構成比は、まず、スルホン酸基含有モノマーが樹脂負帯電制御剤重量に対して 1 ~ 3 0 重量% が好ましく、さらに好ましくは 2 ~ 2 0 重量% である。スルホン酸基含有モノマーが 1 重量% 未満であると、帯電の立上りや帯電量が十分でなく、画像に影響を及ぼしやすい。また 3 0 重量% を越えると帯電の環境安定性が悪化し、高温高湿時には帯電量が低く、低温低湿時には帯電量が高くなり、トナーの帯電安定性や高画像品質の維持が十分でない。さらに現像スリーブや層厚規制部材(ブレードやローラ)の汚染や感光体フィルミングが発生しやすく、混練・粉碎工法でのトナー製造時の生産性も低下するという問題がある。

【 0 0 2 1 】

次に、電子吸引基を有する芳香族モノマーは、樹脂負帯電制御剤重量に対して 1 ~ 8 0 重量% が好ましく、さらに好ましくは 2 0 ~ 7 0 重量% ある。電子吸引基を有する芳香族モノマーが 1 重量% 未満であると、帯電量が十分でなく、地汚れやトナー飛散が発生しやすい。また 8 0 重量% を越えるとトナー中への分散が悪く、トナーの帯電分布が広くなり、地汚れやトナー飛散が発生しやすく、高画像品質の維持が十分でない。

【 0 0 2 2 】

アクリル酸エステルモノマー及び又はメタアクリル酸エステルモノマーは、樹脂負帯電制御剤重量に対して10～80重量%が好ましく、さらに好ましくは20～70重量%である。アクリル酸エステルモノマー及び又はメタアクリル酸エステルモノマーが10重量%未満であると、十分な帯電の環境安定性が得られず、また、混練・粉碎工法でのトナー製造時の粉碎性が十分でなく、現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラ）の汚染や、感光体フィルミングを十分防止できない。80重量%を越えると、帯電の立上りや帯電量が十分でなく、画像に影響を及ぼしやすい。

【0023】

本発明で用いられる結着樹脂は、フルカラートナー用結着樹脂として発色性、画像強度の点から好適なポリエステル樹脂やポリオール樹脂が用いられる。

【0024】

ポリエステル樹脂は、一般に多価アルコールと多価カルボン酸とのエステル化反応により得ることができる。本発明におけるポリエステル樹脂を構成しているモノマーのうちアルコールモノマーとしては、3価以上の多官能モノマーも含めて、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコールトリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタジエンオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等のジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA、等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物、その他の二価のアルコール、又はソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトラール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、その他の3価以上の多価アルコールをあげることができる。

【0025】

これらのモノマーのうち特に、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を主成分モノマーとして用いたものが好適に用いられる。ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を構成モノマーとして用いた場合、ビスフェノールA骨格の性質上、比較的高めのガラス転移点のポリエステルが得られ、耐コピーブロッキング性、耐熱保存性が良好となる。また、ビスフェノールA骨格両側のアルキル基の存在が、ポリマー中でソフトセグメントとして働き、トナー定着時の発色性、画像強度が良好となる。特にビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のうち、エチレン基、プロピレン基のものが好適に用いられる。

【 0 0 2 6 】

本発明におけるポリエステル樹脂を構成しているモノマーのうち酸モノマーとしては、3価以上の多官能モノマーも含めて、たとえばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、又はn-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸等のアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、これらの酸の無水物、アルキルエステル、その他の2価のカルボン酸、そして、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物、アルキルエステル、アルケニルエステル、アリールエステル、その他の3価以上のカルボン酸を挙げることができる。

【 0 0 2 7 】

ここで述べているアルキル基、アルケニル基又はアリールエステルの具体例としては、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリメチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリエチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリn-ブチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸イソブチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリn-オクチル、1,

2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリ2-エチルヘキシル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリベンジル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリス(4-イソプロピルベンジル)等が挙げられる。

【0028】

ポリエステル樹脂の帯電性と酸価との関係はほぼ比例関係にあり、酸価が高くなれば、樹脂の負帯電性も大きくなることが知られており、同時に帯電の環境安定性にも影響する。すなわち酸価が高いと、低温低湿下では帯電量が高くなり、高温高湿下では帯電量が低くなり、地汚れや画像濃度、色再現性の変化が大きくなり、高画像品質の維持が難しい。従って、ポリエステル樹脂の酸価は20 KOHmg/g以下が好ましくさらに、5 KOHmg/g以下が好適である。

【0029】

本発明で用いられるポリオール樹脂としては、帯電の環境安定性、定着安定性、カラー再現性、光沢安定性、定着後のカール防止性などの面から、エポキシ樹脂の末端をキャッピングし、且つ主鎖にポリオキシアルキレン部をもつものが好適である。例えば、両末端グリシジル基のエポキシ樹脂と両末端グリシジル基の2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物を、ジハライドやイソシアネート、ジアミン、ジオール、多価フェノール、ジカルボン酸と反応させることにより得ることができる。このうち2価のフェノールを反応させることが、反応安定性の点でもっとも好ましい。また、ゲル化しない範囲で、多価フェノール類や多価カルボン酸類を2価フェノールと併用することも好ましい。ポリオール樹脂の酸価は20 KOHmg/g以下が好ましく、さらに、5 KOHmg/g以下が好適である。

【0030】

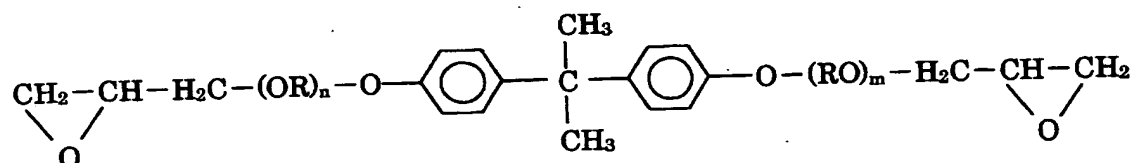
本発明で用いられるポリオール樹脂のうち、両末端グリシジル基の2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物としては、以下のものが例示される。エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及び、これらの混合物とビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物が挙げられる。得られた付加物を、エピクロロヒドリンやβ-メチルエピクロロヒドリンでグリシジル化して用いてもよい。特に、下記一般式(1)で表されるビ

スフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテルが好ましい

【 0 0 3 1 】

一般式 (1)

【化 1】



(式(1)中、Rは、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、及び、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ のいずれか一つであり、n及びmは繰り返し単位数であって、それぞれ1以上で $n+m=2\sim 6$ である。)

【 0 0 3 2 】

着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー (10 G、5 G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー (GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー (G、GR)、パーマネントイエロー (NCG)、バルカンファストイエロー (5 G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーカーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4 R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド (F2 R、F4 R、FRL、FRL L、F4 RH)、ファストスカーレットV D、バルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5 R、ブリリアントカーミン6 B、ポグメントスカーレット3 B、ボルドー5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2

K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。使用量は一般に結着樹脂100重量部に対し0.1～50重量部である。

【0033】

前記無機粉末としては、例えば、二酸化珪素（シリカ）、二酸化チタン（チタニア）、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化銅、酸化錫等が知られている。特にシリカや酸化チタン微粒子とジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコーンオイル等の有機珪素化合物とを反応させシリカ微粒子表面のシラノール基を有機基で置換し疎水化したシリカ微粒子が用いられている。

【0034】

また、トナー粒子の体積平均粒径が4～9 μ mであり、体積平均径 D_v と個数平均径 D_n の比、 D_v/D_n が1.5以下であることであることにより初期画像品質との差異が少なくなる。さらに、トナーの重量平均径は、6.0～8.0 μ mが好ましい。

【0035】

本発明の樹脂負帯電制御剤のフローテスターによる見掛け粘度は、 10^4P ($10^4\text{P} = 10^4\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$) となる温度が $85\sim 110^\circ\text{C}$ であることが好ましい。この温度が 85°C 未満であると、トナー中での適度な分散性が得られず、帯電が低下するだけでなく、貯蔵安定性も不良となり固化（凝集）しやすい。その上、トナーを混練、粉碎・分級する生産工程から得る方法において、粉碎工程での固着が発生しやすく、生産性を劣化させる。一方、 110°C を越えるとトナー中での分散性が低下し、帯電分布が広くなり、地汚れや機内でのトナー飛散が発生しやすい。さらに、トナーの定着性、特にカラートナーの混色時の発色性が不良となる。見掛け粘度が 10^4P ($10^4\text{P} = 10^4\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$) となる温度は、フローテスターを用いて荷重 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 、オリフィス $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ 、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で粘度測定し、見掛け粘度が 10^4P ($10^4\text{P} = 10^4\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$) となる温度を読み取った値である。フローテスターとしては島津製作所 CFT-500 型を用いることができる。

【0036】

また、本発明の樹脂負帯電制御剤の数平均分子量は、 $1000\sim 100000$ であることが好ましい。 1000 未満であると、トナー中での適度な分散性が得られず、帯電が低下するだけでなく、トナーを混練、粉碎・分級する生産工程から得る方法において、粉碎工程での固着が発生しやすく、生産性を劣化させる。一方、 100000 を越えるとトナー中での分散性が低下し、帯電分布が広くなり、地汚れや機内でのトナー飛散が発生しやすく、トナーの定着性、発色性が不良となる。

【0037】

これら樹脂負帯電制御剤の分散粒子径は、透過型電子顕微鏡で観察した場合に、長径 $0.05\sim 1.50\mu\text{m}$ 、短径 $0.02\sim 1.00\mu\text{m}$ が好ましい。なお、このときのトナーの重量平均径は、 $6.0\sim 8.0\mu\text{m}$ である。

【0038】

本発明の樹脂負帯電制御剤の添加量は、トナー粒子に対して、 $0.1\sim 20$ 重量% が好ましく、 $0.5\sim 10$ 重量% がより好ましい。 0.1 重量% 未満の場合は、帯電の立上りや帯電量が十分でなく、形成する画像に影響を及ぼしやすい。

20重量%を越える場合は、トナーの分散が悪くなり、帯電分布が広くなり、地汚れや機内でのトナー飛散が発生しやすい。また、帯電制御剤として、サリチル酸のクロム錯体又は塩、及び、アルキルサリチル酸のクロム錯体又は塩から成る群より選ばれる少なくとも1種を併用してもよい。

【0039】

本発明の電子写真用トナーは、容器に収納して提供することができる。さらに、その容器を備えた画像形成装置として提供することもできる。

【0040】

本発明の電子写真用トナーは、一成分現像剤に用いることができる。さらに、本発明のトナーはキャリアと共に二成分現像剤に用いても、一成分現像剤の場合と同様の効果を示す。本発明のトナーを二成分現像剤として用いる場合、キャリアとしては、アクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂などのコーティング剤として用いたキャリア等を用いることができるが、このうちシリコンコートキャリアが現像剤寿命の観点から優れている。本発明の電子写真用トナーは、一成分現像剤に用いても、二成分現像剤に用いても、容器に収納して提供できる。さらに、その容器を備えた画像形成装置として提供することもできる。

【0041】

製造される現像剤に離型性を持たせる為に、製造される現像剤の中にワックスを含有させることが好ましい。前記ワックスは、その融点が40～120℃のものであり、特に50～110℃のものであることが好ましい。ワックスの融点が過大のときには低温での定着性が不足する場合があります、一方融点が過小のときには耐オフセット性、耐久性が低下する場合があります。なお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法(DSC)によって求めることができる。すなわち、数mgの試料を一定の昇温速度、例えば10℃/分で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

【0042】

本発明に用いることができるワックスとしては、例えば固形のパラフィンワックス、マイクロワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪族モノケトン類、脂肪酸金属塩系ワックス、脂肪酸エステル系ワ

ックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコーンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。また低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなども用いることができる。特に、環球法による軟化点が70～150℃のポリオレフィンが好ましく、さらには当該軟化点が120～150℃のポリオレフィンが好ましい。

【 0 0 4 3 】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることかできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1 μ mのものが好ましい。

【 0 0 4 4 】

本発明によれば、画像形成方法であって、
 潜像保持体上に潜像を形成する潜像形成工程と、
 該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程と、
 現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程と、
 転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程と、を有し、
 該現像剤として、本発明の一成分現像剤又は二成分現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法が提供される。

【 0 0 4 5 】

前記の画像形成方法は、さらに、現像工程が、現像剤担持体上に現像剤の薄層を形成し、潜像保持体と接触又は非接触で現像する工程であってもよい。

【 0 0 4 6 】

前記の画像形成方法は、さらに、潜像形成工程において、形成される潜像が多色に分割された静電潜像であり、かつ、前記潜像保持体が該静電潜像の色にそれぞれ対応した複数の潜像保持体であり、

現像工程において、前記現像剤が静電潜像の色にそれぞれ対応した複数の現像剤であり、かつ、静電潜像を、該複数の現像剤にそれぞれ対応した複数の潜像保

持体上に、現像ロールおよび該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置を用いて現像し、

転写工程において、複数の潜像保持体表面に前記転写体を当接し転写手段によって、現像されたトナー像を該転写体に順次静電転写する方法であってもよい。

【 0 0 4 7 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の電子写真用トナーの製造方法について説明する。本発明の電子写真用トナーは、少なくとも結着剤樹脂、負帯電制御剤および顔料を含む現像剤成分を機械的に混合する工程と、熔融混練する工程と、粉碎する工程と、分級する工程とを経て製造できる。また機械的に混合する工程や熔融混練する工程において、粉碎又は分級する工程で得られる、製品となる粒子以外の粉末を戻して再利用する製造方法も含まれる。

【 0 0 4 8 】

ここで言う製品となる粒子以外の粉末（副製品）とは、熔融混練する工程後、粉碎工程で得られる所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子、及び、引き続いて行われる分級工程で発生する所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子を意味する。このような副製品を混合工程や熔融混練する工程で、原料と好ましくは副製品1に対しその他原材料99から副製品50に対し、その他原材料50の重量比率で混合するのが好ましい。

【 0 0 4 9 】

結着剤樹脂、主帯電制御剤および顔料、副製品を含む現像剤成分を機械的に混合する混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。

【 0 0 5 0 】

以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで熔融混練する。熔融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、池貝鉄工所社製PCM型2軸押出機、ブス社製コニーダー等が好適に用いられる。

【 0 0 5 1 】

この溶融混練は、結着樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、溶融混練温度は、結着剤樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。

【 0 0 5 2 】

以上の溶融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉砕する。この粉砕工程においては、まず粗粉砕し、次いで微粉砕することが好ましい。この際 ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉砕したり、ジェット気流中で粒子同士を衝突させて粉砕したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉砕する方式が好ましく用いられる。

【 0 0 5 3 】

この粉砕工程が終了した後、粉砕物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径、例えば平均粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の現像剤を製造する。現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された現像剤にさらに先に挙げた外添剤、すなわち疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるが、ジャケット等を装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中又は漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でもよい。

【 0 0 5 4 】

使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

また、本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア 100 重量部に対してトナー 1 ~ 10 重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子

径 2 0 ~ 2 0 0 μ m 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、フッ化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、フッ化ビニリデンとフッ化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンと非フッ化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー等が使用できるが、現像剤寿命の観点からシリコン樹脂が優れている。

【 0 0 5 6 】

また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 1 μ m 以下のものが好ましい。平均粒子径が 1 μ m よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【 0 0 5 7 】

次に、フルカラー画像現像方法について説明する。導電性ブラシを用いた非磁性一成分現像方式において、特定の円形度を持つフルカラー用トナーを用いて多数回の現像を順次行い、転写媒体上に順次重ねて転写していく非磁性一成分フルカラープロセスにおいて特にハーフトーンの均一再現性に本発明の電子写真用トナーの効果を有効に利用できる。

【 0 0 5 8 】

本発明の画像形成方法の一つは、フルカラー非磁性一成分方式であって、現像ローラおよび該現像ローラ上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像プレ

ードを備えた複数の多色現像装置によって、導電性ブラシ帯電器及び露光装置によって感光体上に形成された各色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により順次現像し、転写媒体に転写する方法である。

【 0 0 5 9 】

また本発明の別の画像形成方法は、フルカラー非磁性一成分方式であって、現像ローラおよび該現像ローラ上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色の現像装置によって、それぞれの色に対応した複数の感光体上に、各色に分割された静電潜像を導電性ブラシ帯電器及び露光装置によって形成し、対応する色の現像剤により順次現像し、転写媒体に転写する方法である。この場合、感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式により現像することが好ましい。また、感光体上の静電潜像と現像ローラを直接接触させて感光体よりも高速で現像ローラを回転させて現像することが好ましい。

【 0 0 6 0 】

以下に実施例を挙げて本発明について具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。また、以下の例において、部および％は、特に断りのない限り重量基準である。電子写真用トナーを製造するのに先立って、負帯電制御剤である負帯電制御樹脂 A ～ G、結着樹脂としてポリエステル樹脂 A ～ D 及びポリオール樹脂 A 及び B の製造方法を説明する。

【 0 0 6 1 】

(負帯電制御樹脂の合成例)

合成例 1

3, 4-ジクロロフェニルマレイミド 6 0 0 部及びパーフルオロオクタンスルホン酸 1 0 0 部をジメチルホルムアルデヒド (DMF) 中沸点下、ジターシャリーブチルパーオキサイドを開始剤として 8 時間共重合した。次いでアクリル酸 n-ブチルを 3 0 0 部加え、ジターシャリーブチルパーオキサイドを開始剤として 4 時間グラフト重合した後、DMF を減圧乾燥機により溜去し、数平均分子量 1 0 0 0 0、見掛け粘度が $1 0^4 \text{P}$ ($1 0^4 \text{P} = 1 0^4 \text{g} / \text{cm} \cdot \text{s}$) となる温度が $9 5^\circ \text{C}$ の負帯電制御樹脂 A を得た。

【 0 0 6 2 】

合成例 2

m-ニトロフェニルマレイミド 6 0 0 部及び 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 1 0 0 部をジメチルホルムアルデヒド (DMF) 中沸点下、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 8 時間共重合した。次いでアクリル酸 2-エチルヘキシルを 2 5 0 部加え、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 4 時間グラフト重合した後、DMF を減圧乾燥機により溜去し、数平均分子量 1 5 0 0、見掛け粘度が $1 0^4 \text{P}$ ($1 0^4 \text{P} = 1 0^4 \text{g} / \text{cm} \cdot \text{s}$) となる温度が 8 5 °C の負帯電制御樹脂 B を得た。

【 0 0 6 3 】

合成例 3

3, 4-ジクロロフェニルマレイミド 5 0 0 部及び 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 1 5 0 部をジメチルホルムアルデヒド (DMF) 中沸点下、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 8 時間共重合した。次いでアクリル酸 n-ブチルを 3 5 0 部加え、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 4 時間グラフト重合した後、DMF を減圧乾燥機により溜去し、数平均分子量 9 8 5 0 0、見掛け粘度が $1 0^4 \text{P}$ ($1 0^4 \text{P} = 1 0^4 \text{g} / \text{cm} \cdot \text{s}$) となる温度が 1 1 0 °C 負帯電制御樹脂 C を得た。

【 0 0 6 4 】

合成例 4

3, 4-ジクロロフェニルマレイミド 5 0 0 部及びパーフルオロオクタンスルホン酸 2 0 0 部をジメチルホルムアルデヒド (DMF) 中沸点下、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 8 時間共重合した。次いでアクリル酸 n-ブチルを 3 0 0 部加え、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 4 時間グラフト重合した後、DMF を減圧乾燥機により溜去し、数平均分子量 1 2 0 0 0、見掛け粘度が $1 0^4 \text{P}$ ($1 0^4 \text{P} = 1 0^4 \text{g} / \text{cm} \cdot \text{s}$) となる温度が 1 0 2 °C の負帯電制御樹脂 D を得た。

【 0 0 6 5 】

合成例 5

3, 4-ジクロロフェニルマレイミド400部及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸100部をジメチルホルムアルデヒド (DMF) 中沸点下、ジターシャリーブチルパーオキサイドを開始剤として8時間共重合した後、DMFを減圧乾燥機により溜去し、数平均分子量5000、見掛け粘度が 10^4P ($10^4\text{P} = 10^4\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$) となる温度が 101°C の負帯電制御樹脂Eを得た。

【0066】

合成例6

3, 4-ジクロロフェニルマレイミド400部及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸200部をジメチルホルムアルデヒド (DMF) 中沸点下、ジターシャリーブチルパーオキサイドを開始剤として8時間共重合した。次いでアクリル酸n-ブチルを750部加え溶解した後、DMFを減圧乾燥機により溜去し、数平均分子量115000、見掛け粘度が 10^4P ($10^4\text{P} = 10^4\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$) となる温度が 110°C の負帯電制御樹脂Fを得た。

【0067】

合成例7

3, 4-ジクロロフェニルマレイミド450部及びパーフルオロオクタンスルホン酸150部をジメチルホルムアルデヒド (DMF) 中沸点下、ジターシャリーブチルパーオキサイドを開始剤として3時間共重合した。次いでアクリル酸メチルを400部加え、ジターシャリーブチルパーオキサイドを開始剤として4時間グラフト重合した後、DMFを減圧乾燥機により溜去し、数平均分子量950、見掛け粘度が 10^4P ($10^4\text{P} = 10^4\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$) となる温度が 82°C の負帯電制御樹脂Gを得た。

【0068】

(ポリエステル樹脂の合成例)

合成例1

攪拌装置、温度計、窒素導入口、流下式コンデンサー、冷却管付き4つ口セパラブルフラスコに、ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン740g、ポリオキシエチレン(2, 2)-2, 2-

ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン300g、テレフタル酸ジメチル466g、イソドデセニル無水コハク酸80g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリn-ブチル114gをエステル化触媒とともに加えた。窒素雰囲気下で前半210℃まで常圧昇温し、後半210℃減圧にて攪拌しつつ反応させた。酸価2.3KOHmg/g、水酸基価28.0KOHmg/g、軟化点106℃、Tg62℃のポリエステル樹脂Aを得た。

【0069】

合成例2

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン71225g、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン165g、テレフタル酸500g、イソドデセニル無水コハク酸130g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリイソプロピル170gをエステル化触媒とともにフラスコに加えた。これらを合成例1と同様の装置、同様の処方にて反応させ、酸価0.5KOHmg/g、水酸基価25.0KOHmg/g、軟化点109℃、Tg63℃のポリエステル樹脂Bを得た。

【0070】

合成例3

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン650g、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン650g、イソフタル酸515g、イソオクテニルコハク酸70g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸80gをエステル化触媒とともにフラスコに加えた。これらを合成例1と同様の装置、同様の処方にて反応させ、酸価19.5KOHmg/g、水酸基価35.0KOHmg/g、軟化点110℃、Tg60℃のポリエステル樹脂Cを得た。

【0071】

合成例4

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン714g、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン663g、イソフタル酸648g、イソオクテニルコハ

ク酸 1 5 0 g、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸 1 0 0 g をエステル化触媒とともにフラスコに加えた。これらを合成例 1 と同様の装置、同様の処方にて反応させ、酸価 2 1. 0 K O H m g / g、水酸基価 2 4. 0 K O H m g / g、軟化点 1 2 8 °C、T g 6 5 °C のポリエステル樹脂 D を得た。

【 0 0 7 2 】

(ポリオール樹脂の合成例)

合成例 1

攪拌装置、温度計、窒素導入口、冷却管付きセパラブルフラスコに、低分子ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（数平均分子量：約 3 6 0）3 7 8. 4 g、高分子ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（数平均分子量：約 2 7 0 0）8 6. 0 g、ビスフェノール A 型プロピレンオキサイド付加体のグリシジル化物（前記一般式（1）において $n+m$ ：約 2. 1）1 9 1. 0 g、ビスフェノール F 2 7 4. 5 g、p-クミルフェノール 7 0. 1 g、キシレン 2 0 0 g を加えた。窒素雰囲気下で 7 0 ~ 1 0 0 °C まで昇温し、塩化リチウムを 0. 1 8 3 9 g 加え、更に 1 6 0 °C まで昇温し減圧下でキシレンを留去し、1 8 0 °C の反応温度で 6 ~ 9 時間重合させて、酸価 0. 0 K O H m g / g、水酸基価 7 0. 0 K O H m g / g、軟化点 1 0 9 °C、T g 5 8 °C のポリオール樹脂 A を得た。

【 0 0 7 3 】

合成例 2

合成例 1 の装置を用いて、低分子ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（数平均分子量：約 3 6 0）2 0 5. 3 g、高分子ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（数平均分子量：約 3 0 0 0）5 4. 0 g、ビスフェノール A 型プロピレンオキサイド付加体のグリシジル化物（前記一般式（1）において $n+m$ ：約 2. 2）4 3 2. 0 g、ビスフェノール F 2 8 2. 7 g、p-クミルフェノール 2 6. 0 g、キシレン 2 0 0 g を加えた。窒素雰囲気下で 7 0 ~ 1 0 0 °C まで昇温し、塩化リチウムを 0. 1 8 3 g 加え、更に 1 6 0 °C まで昇温し減圧下でキシレンを留去し、1 8 0 °C の反応温度で 6 ~ 9 時間重合させて、酸価 0. 0 K O H m g / g、水酸基価 5 8. 0 K O H m g / g、軟化点 1 0 9 °C、T g 5 8 °C のポリオール樹脂 B を得た。

【 0 0 7 4 】

(実施例 1)

本実施例では、はじめに、前記の負帯電制御剤樹脂及び結着樹脂をそれぞれ用いて、以下のトナー製造例 1 ～ 4 に記載するように 4 色の着色粒子を製造した。この 4 色の着色粒子にそれぞれ外添剤を加え、電子写真用トナーを得た。得られた 4 色の電子写真用トナーをトナー No. T 1 とし、後述するような評価を行って、その結果を表 1 及び表 2 に示した。

【 0 0 7 5 】

(トナー製造例 1)

水	1 2 0 0 部
フタロシアニンググリーン含水ケーキ (固形分 30%)	2 0 0 部
カーボンブラック (Printex 3 5 デクサ製)	5 4 0 部
(DBP 吸油量 = 4 2 m l / 100 m g, p H = 9. 5)	

以上の材料ををフラッシャーでよく攪拌した。ここに、ポリエステル樹脂 A 1 2 0 0 部を加え、1 5 0 °C で 3 0 分混練後、キシレン 1 0 0 0 部を加えさらに 1 時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

【 0 0 7 6 】

次に、前記マスターバッチを用いて、以下の操作を行った。

ポリエステル樹脂 A	1 0 0 部
前記マスターバッチ	5 部
負帯電制御樹脂 A	5 部

前記材料をミキサーで混合後、2 本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後ジェットミルによる衝突板方式の粉碎機 (I - 2 式ミル; 日本ニューマチック工業社製) と旋回流による風力分級 (DS 分級機; 日本ニューマチック工業社製) を行い、径個数平均径 5. 2 μ m、体積平均径 6. 5 μ m ($D_v / D_n = 1. 3$) の黒色の着色粒子を得た。その際の単位時間当たりの粉碎処理量は 2. 3 K g / H であった。

【 0 0 7 7 】

(トナー製造例 2)

水	6 0 0 部
Pigment Yellow 17 含水ケーキ (固形分 5 0 %)	1 2 0 0 部

以上の材料をフラッシャーでよく攪拌した。ここに、 ポリエステル樹脂 A 1 2 0 0 部を加え、 1 5 0 ℃で 3 0 分混練後、キシレン 1 0 0 0 部を加えさらに 1 時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに 3 本ロールで 2 回パスし、マスターバッチ顔料を得た。

【 0 0 7 8 】

次に、前記マスターバッチを用いて、以下の操作を行った。

ポリエステル樹脂 A	1 0 0 部
前記マスターバッチ	5 部
負帯電制御樹脂 A	5 部

前記材料をミキサーで混合後、 2 本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い、個数平均径 5 . 4 μ m、体積平均径 6 . 6 μ m ($D_v/D_n = 1.2$) のイエロー色の着色粒子を得た。その際の単位時間当たりの粉碎処理量は 2 . 3 K g / H であった。

【 0 0 7 9 】

(トナー製造例 3)

水	6 0 0 部
Pigment Red 57 含水ケーキ (固形分 5 0 %)	1 2 0 0 部

以上の材料をフラッシャーでよく攪拌した。ここに、 ポリエステル樹脂 A 1 2 0 0 部を加え、 1 5 0 ℃で 3 0 分混練後、キシレン 1 0 0 0 部を加えさらに 1 時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに 3 本ロールミルで 2 回パスしマスターバッチ顔料を得た。

【 0 0 8 0 】

次に、前記マスターバッチを用いて、以下の操作を行った。

ポリエステル樹脂 A	1 0 0 部
前記マスターバッチ	5 部

負帯電制御樹脂 A

5 部

前記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い個数平均径 $5.2 \mu\text{m}$ 、体積平均径 $6.8 \mu\text{m}$ ($D_v/D_n=1.3$) マゼンタ色の着色粒子を得た。その際の単位時間当たりの粉碎処理量は 2.3 Kg/H であった。

【 0 0 8 1 】

(トナー製造例 4)

水

6 0 0 部

Pigment Blue 15:3 含水ケーキ (固形分 5 0 %)

1 2 0 0 部

以上の材料をフラッシャーでよく攪拌した。ここに、ポリエステル樹脂 A 1 2 0 0 部を加え、 150°C で 3 0 分混練後、キシレン 1 0 0 0 部を加えさらに 1 時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに 3 本ロールミルで 2 回パスしマスターバッチ顔料を得た。

【 0 0 8 2 】

次に、前記マスターバッチを用いて、以下の操作を行った。

ポリエステル樹脂 A

1 0 0 部

前記マスターバッチ

3 部

負帯電制御樹脂 A

5 部

前記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い、個数平均径 $5.9 \mu\text{m}$ 、体積平均径 $6.9 \mu\text{m}$ ($D_v/D_n=1.2$) のシアン色の着色粒子を得た。その際の単位時間当たりの粉碎処理量は 2.3 Kg/H であった。

【 0 0 8 3 】

(外添剤との混合)

得られた 4 色の着色粒子 1 0 0 重量部それぞれに外添剤として、疎水性シリカ (ワッカー社 HDK H 2 0 0 0) 1. 0 重量部、疎水性シリカ (日本アエロジル社 アエロジル RX-5 0) 1. 0 重量部、疎水性酸化チタン (テイカ社 MT-1 5 0 A I) 0. 5 重量部を加えた。その後、4 種類の混合物をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き $100 \mu\text{m}$ のメッシュを通過させることにより

粗大粒子や凝集物を取り除き、電子写真用トナー T1 を得た。

【0084】

二成分系現像剤を用いて画像評価する場合は、シリコン樹脂により $0.3 \mu\text{m}$ の平均厚さでコーティングされた平均粒径 $50 \mu\text{m}$ のフェライトキャリアを用い、キャリア 100 重量部に対し各色トナー 5 重量部を容器が転動して攪拌される型式のターブラーミキサーを用いて均一混合し帯電させて、現像剤を作製した。

【0085】

(得られたトナーの評価)

【0086】

トナー及び画像は、以下に示す 1)~6) の評価項目について評価を行った。画像については、5% 画像面積の画像チャートを 100000 枚まで連続印刷した後、これらについて得られた画像の評価を行った。評価の結果は、後に示す表 1 及び表 2 に示した。

【0087】

1) 画像濃度

ベタ画像出力後、画像濃度を X-Rite (X-Rite 社製) により測定した。これを各色単独に 5 点測定し各色ごとに平均を求めた。

【0088】

2) 地肌汚れ

白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を 938 スペクトロデンシトメーター (X-Rite 社製) により測定した。

【0089】

3) フィルミング

現像ローラ又は感光体上のトナーフィルミング発生状況の有無を観察した。◎はフィルミングがなく、○はスジ上のフィルミングが見られ、△は全体的にフィルミングが見られるものの、実使用上差し支えのない程度を示している。

【0090】

4) 物性測定

4-1) [粒径]

トナーの粒径は、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンター-TAII」を用い、アパーチャー径 $100\mu\text{m}$ で測定した。体積平均粒径および個数平均粒径は前記粒度測定器により求めた。

4-2) [帯電量]

2成分現像剤の場合；現像剤 6g を計量し、密閉できる金属円柱に仕込みブローして帯電量を求めた。トナー濃度は $4.5\sim 5.5\text{wt}\%$ に調整する。

1成分トナーの場合；現像ローラ（スリーブ）上にトナーを搬送させ、各環境下での吸引トリボ測定法にて測定した。なお、高温高湿環境は $32^\circ\text{C} 80\text{RH}\%$ で、低温低湿環境は $10^\circ\text{C} 30\text{RH}\%$ であった。

【0091】

5) 透明性

90mm/s の定着速度で 160°C にて、OHPシートでサンプルを作製した。これをヘイズ度メーター（スガ試験機械社）を用いて、透明性を測定した。ヘイズ度が 15% 以下のものを◎、 30% 未満のものを○と評価した。

【0092】

6) 粉碎性（生産性）

上述したように、混練物をジェットミルによる衝突板方式の粉碎機（I-2式ミル；日本ニューマチック工業社製）と旋回流による風力分級（DS分級機；日本ニューマチック工業社製）を行い、体積平均径 $6.5\mu\text{m}$ ($D_v/D_n=1.5$ 以下) の着色粒子を得るよう調整し、その際の単位時間当たりの粉碎処理量 (Kg/H) を測定した。 $2.0(\text{Kg/H})$ 以上を◎とした。

【0093】

なお、画像の評価は、次のA～Dの4種類の評価機を用いて行った。それらの評価機は、非磁性一成分系現像剤を1つのベルト感光体に4色の現像部によって各色順次現像し、中間転写体に順次転写し、紙等に4色を一括転写する方式のフルカラーレーザープリンター イプシオ 5000（リコー社製、評価機Aとする）、4色用の非磁性一成分系の現像部と4色用の感光体を有し、転写紙等に順次

転写するタンデム方式のフルカラーLEDプリンター GL8300（富士通社製、評価機Bとする）と二成分系現像剤を有する4色の現像部によって1つのドラム状感光体に各色現像し、中間転写体に順次転写し、転写紙等に4色のトナーを一括転写する方式のフルカラーレーザー複写機 イマジオカラー 2800（リコー社製、評価機Cとする）と、フルカラーレーザープリンター イプシオ 5000（リコー社製）を改造した非接触ACバイアス現像実験機（評価機Dとする）である。評価機AとBの現像部は弾性体からなる現像ローラーと層厚規制のステンレスブレードからなる非磁性一成分現像ユニットを搭載している。また、4種のすべての評価機は感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式である。

【0094】

(実施例2)～(実施例11)

実施例2～11では、表1に示すように、負帯電制御樹脂、その添加量及び結着樹脂の組み合わせを変えた以外は、実施例1と同様にしてトナーT2～T11を製造した。得られたトナーそれぞれと、各トナーを用いて得られた画像について、実施例1と同様の評価を行った。評価の結果を表1及び表2に示した。

【0095】

【表1】

表1

トナー No.	体積平均径 Dv	個数平均径 Dn	Dv/Dn	負帯電 制御 樹脂	負帯電 制御樹脂 添加量 重量%	結着樹脂	透明性	粉碎性
T1	6.5～6.9	5.2～5.9	1.2～1.3	A	5.00	ポリエステルA	◎	◎
T2	6.3～6.8	4.9～5.6	1.2～1.4	B	3.50	ポリオールA	◎	◎
T3	6.5～6.9	4.3～5.1	1.3～1.5	B	4.00	ポリエステルB	◎	◎
T4	6.5～6.9	5.3～6.0	1.1～1.2	C	3.00	ポリエステルB	◎	◎
T5	6.3～6.8	4.9～5.6	1.2～1.4	C	2.50	ポリエステルA	◎	◎
T6	6.5～6.9	4.3～5.1	1.3～1.5	C	2.00	ポリオールB	◎	◎
T7	6.5～6.9	5.3～6.0	1.1～1.2	C	2.00	ポリエステルB/ ポリオールA	◎	◎
T8	6.3～6.8	4.9～5.6	1.2～1.4	D	2.00	ポリエステルC	◎	◎
T9	6.3～6.8	4.9～5.6	1.2～1.4	F	3.00	ポリオールA	○	◎
T10	6.5～6.9	5.7～5.9	1.1～1.2	A	4.00	ポリエステルD	○	◎
T11	6.5～6.9	4.3～5.1	1.3～1.5	C	22.00	ポリオールA	○	◎

特2000-296128

【0096】

【表2】

表2

実施例 No.		トナー No.	初期										1万枚後						10万枚後											
			帯電量(mC/kg)		低湿低湿		画像濃度		地汚れ		フィル ミング		帯電量(mC/kg)		低湿低湿		画像濃度		地汚れ		帯電量(mC/kg)		低湿低湿		画像濃度		地汚れ		フィル ミング	
1	T1	A	-29~-34	-37~-42	1.6~1.7	0.01	◎	-26~-32	-36~-40	1.6~1.7	0.01	◎	-23~-26	-30~-34	1.6~1.7	0.02	◎													
2	T2	A	-24~-30	-30~-38	1.7~1.8	0.02	◎	-23~-28	-28~-32	1.7~1.8	0.02	◎	-21~-24	-26~-29	1.7~1.8	0.02	◎													
3	T3	A	-27~-34	-32~-38	1.6~1.7	0.01	◎	-26~-33	-31~-39	1.6~1.7	0.01	◎	-25~-32	-29~-38	1.6~1.7	0.01	◎													
4	T4	B	-28~-34	-35~-41	1.5~1.7	0.01	◎	-23~-27	-33~-39	1.6~1.7	0.01	◎	-20~-25	-29~-36	1.6~1.7	0.02	◎													
5	T5	D	-22~-27	-25~-36	1.7~1.8	0.01	◎	-23~-27	-28~-33	1.7~1.8	0.01	◎	-23~-29	-27~-32	1.7~1.8	0.01	◎													
6	T6	C	-22~-27	-26~-34	1.7~1.8	0.01	◎	-21~-26	-26~-32	1.7~1.8	0.02	◎	-20~-25	-24~-30	1.7~1.8	0.02	◎													
7	T7	D	-19~-24	-25~-30	1.7~1.8	0.02	◎	-20~-27	-25~-32	1.7~1.8	0.02	◎	-18~-24	-23~-28	1.7~1.8	0.02	◎													
8	T8	C	-22~-27	-28~-35	1.7~1.8	0.01	◎	-23~-27	-27~-35	1.7~1.8	0.01	◎	-22~-28	-29~-37	1.6~1.7	0.01	◎													
9	T9	A	-28~-34	-32~-36	1.5~1.7	0.04	◎	-15~-21	-33~-39	1.3~1.4	0.08	◎	-9~-14	-26~-29	1.2~1.4	0.10	◎													
10	T10	A	-10~-18	-38~-49	1.2~1.7	0.03	◎	-10~-16	-30~-42	1.0~1.5	0.05	◎	-8~-14	-29~-38	0.9~1.4	0.08	◎													
11	T11	A	-38~-52	-65~-74	1.0~1.1	0.01	◎	-34~-45	-51~-65	1.0~1.1	0.03	○	-25~-32	-44~-58	1.0~1.1	0.07	△													
12	T11	D	-30~-41	-55~-65	1.1~1.2	0.01	◎	-25~-35	-48~-58	1.0~1.1	0.04	○	-27~-36	-45~-54	1.2~1.3	0.09	△													

【 0 0 9 7 】

表 1 に示すように、前記の実施例で製造した電子写真用トナーは、透明性及び粉砕性についていずれも優れた結果を示した。さらに、それら電子写真用トナーを用いて画像を形成した場合には、表 2 に示すように、10 万枚に及ぶ連続印刷後も実使用上問題ないか、優れた結果を示した。

【発明の効果】

本発明によれば、二成分及び一成分カラー現像方式のいずれの方式においても、従来より長期の連続プリント後、感光体、現像剤層厚規制部材や現像スリーブへのフィルミングがなく、トナーの帯電及び搬送を安定化し、初期画像と同等の画像濃度、高品位な出力画像を維持できる電子写真用トナーが得られる。また、連続使用における帯電の低下が少ないため、画像濃度の変動、低現像性、地汚れ、現像器内のトナー飛散などの問題がなく、発色性、色再現性の良い画像が得られる。このように長期間の使用における耐久性があるため、現像ユニット、感光体ユニットなどが長寿命となる。したがって、使用後に発生するリサイクル物、廃棄物が従来より少なく、ユーザーのそれらの作像ユニット交換の手間を少なくすることが可能になる。さらにまた、トナーを混練、粉砕・分級する生産工程において、生産性の良好な電子写真用トナーが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結着樹脂への相溶性、トナー定着画像の透明性、安全性に優れ、かつ長期間使用しても帯電量及び搬送量が安定で、高画像品質が得られる電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】 本発明の電子写真用トナーは、結着樹脂、着色剤及び負帯電制御剤を含み、該結着樹脂がポリエステル及び又はポリオールであり、該負帯電制御剤が、スルホン酸塩基含有モノマー、電子吸引基を有する芳香族モノマー、並びに、アクリル酸エステルモノマー及び又はメタアクリル酸エステルモノマーを構成単位とする樹脂負帯電制御剤である。さらに、該スルホン酸基含有モノマー、該電子吸引基を有する芳香族モノマー及び該アクリル酸エステル及び又はメタアクリル酸エステルモノマーの繰り返し単位が樹脂負帯電制御剤重量に対してそれぞれ 1 ～ 3 0 重量%、1 ～ 8 0 重量%及び 1 0 ～ 8 0 重量%の割合で含まれる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー